

(19) 【発行国】 日本国特許庁 (JP)

(12) 【公報種別】 公開特許公報 (A)

(11) 【公開番号】 特開 2001-2925 (P2001-2925A) |

(43) 【公開日】 平成 13 年 1 月 9 日 (2001.1.9)

(54) 【発明の名称】 高内水相油中水型乳化化粧料

(51) 【国際特許分類第 7 版】

C08L 83/12

A61K 7/00

7/06

7/48

C08G 77/46

【FI】

C08L 83/12

A61K 7/00

N

J

7/06

7/48

C08G 77/46

【審査請求】 未請求

【請求項の数】 2 |

【出願形態】 OL |

【全頁数】 10

(21) 【出願番号】 特願平 11-174126

(22) 【出願日】 平成 11 年 6 月 21 日 (1999.6.21)

(71) 【出願人】

(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application] Japan Unexamined Patent Publication 2001 - 2925(P2001 - 2925A)

(43) [Publication Date of Unexamined Application] Heisei 13 year January 9 day (2001.1.9)

(54) [Title of Invention] TAKAUCHI AQUEOUS PHASE WATER-IN-OIL TYPE EMULSIFIED COSMETIC

(51) [International Patent Classification 7th Edition]

C08L 83/12

A61K 7/00

7/06

7/48

C08G 77/46

[FI]

C08L 83/12

A61K 7/00

N

J

7/06

7/48

C08G 77/46

[Request for Examination] Examination not requested

[Number of Claims] 2

[Form of Application] OL

[Number of Pages in Document] 10

(21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 11 - 174126

(22) [Application Date] 1999 June 21 day (1999.6.21)

(71) [Applicant]

【識別番号】 000001959

【氏名又は名称】 株式会社資生堂

【住所又は居所】 東京都中央区銀座7丁目5番5号

(72) 【発明者】

【氏名】 大村 孝之

【住所又は居所】 神奈川県横浜市港北区新羽町1050番地 株式会社資生堂第一リサーチセンター内

(72) 【発明者】

【氏名】 難波 富幸

【住所又は居所】 神奈川県横浜市港北区新羽町1050番地 株式会社資生堂第一リサーチセンター内

(74) 【代理人】

【識別番号】 100094570

【弁理士】

【氏名又は名称】 ▲高▼野 俊彦

【テーマコード(参考)】 4C0834J0024J035

【Fターム(参考)】 4C083 AB232 AB242 AB432 AC012 AC022 AC102 AC122 AC482 AC542 AC582 AD042 AD092 AD151 AD152 AD161 AD162 AD172 AD432 CC05 CC12 CC32 CC33 DD32 EE01 EE06 EE28 FF05 4J002 CP03X CP03Y CP09X CP18W DE026 GB00 HA07 4J035 BA04 CA01U CA04U CA05U CA18M CA19M FB01 FB05 G

(57) 【要約】

【課題】 べたつきがなく、のびが軽いという優れた使用性を有し、安定性に優れた高内水相油中水型乳化化粧料を提供すること。

【解決手段】 油中水型乳化化粧料全量に対して、特定のポリエーテル変性シリコン0.1~10重量%と、特定のアミノ変性若しくはアンモニウム変性高分子量シリコン0.1~10重量%とを含有し、水の含有量が50~90重量%であることを特徴とする高内水相油中水型乳化化粧料である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 油中水型乳化化粧料全量に対して、(A)一般式(1)で表わされる架橋型ポリエーテル変性シリコン：0.1~10重量%と、(B)一般式(

[Applicant Code] 000001959

[Name] SHISEIDO CO. LTD. (DB 69-053-6453)

[Address] Tokyo Chuo-ku Ginza 7-5-5

(72) [Inventor]

[Name] Ohmura Takayuki

[Address] Inside of Kanagawa Prefecture Yokohama City Kohoku-ku Nippa-cho 10 50 Shiseido Co., Ltd. First Research Center (DB 70-629-0343)

(72) [Inventor]

[Name] Namba Tomiyuki

[Address] Inside of Kanagawa Prefecture Yokohama City Kohoku-ku Nippa-cho 10 50 Shiseido Co., Ltd. First Research Center (DB 70-629-0343)

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Applicant Code] 100094570

[Patent Attorney]

[Name] TAKANO TOSHIHIKO

[Theme Code (Reference)] 4C0834J0024J035

(57) [Abstract]

[Problem] There is not a tackiness, it possesses use property where extension is light and is superior, offer Takauchi aqueous phase water-in-oil type emulsified cosmetic which is superior in stability.

[Means of Solution] Vis-a-vis water-in-oil type emulsified cosmetic total amount, specific polyether modified silicone 0.1 to 10 wt% and specific amino modification or the ammonium degeneration high molecular weight silicone 0.1 to 10 wt% are contained, content of water is 50 to 90 wt% and it is a Takauchi aqueous phase water-in-oil type emulsified cosmetic which densely is made feature.

[Claim(s)]

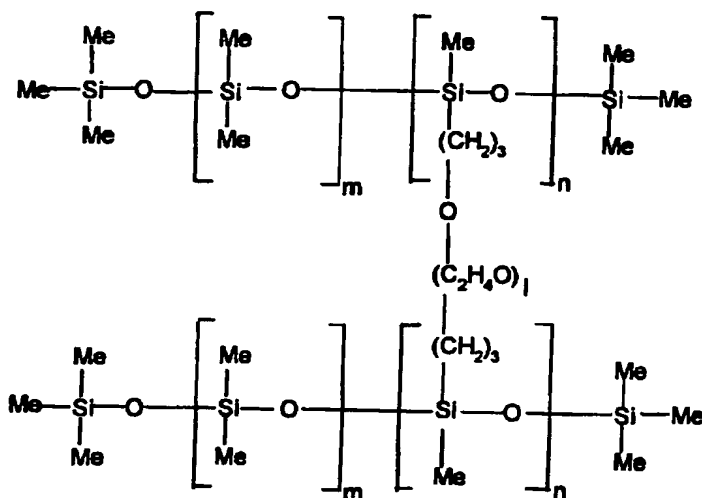
[Claim 1] Vis-a-vis water-in-oil type emulsified cosmetic total amount, amino modification or ammonium degeneration high molecular weight silicone : 0.1 to 10

II) で表される高分子量シリコン及び／又は一般式 (III) で表されるアミノ変性若しくはアンモニウム変性高分子量シリコン：0.1～10重量%と、(C) 水相成分：50～90重量%とを含有することを特徴とする高内水相油中水型乳化化粧料。

wt% and (C) aqueous phase component :50 to 90 wt% which are displayed with crosslinking type polyether modified silicone : 0.1 to 10 wt% which is displayed with (A) General Formula (I) and the high molecular weight silicone and/or general formula (III) which is displayed with (B) General Formula (II) are contained Takauchi aqueous phase water-in-oil type emulsified cosmetic which densely is made feature.

【化1】架橋型ポリエーテル変性シリコン (I)

[Chemical Formula 1] Crosslinking type polyether modified silicone (I)

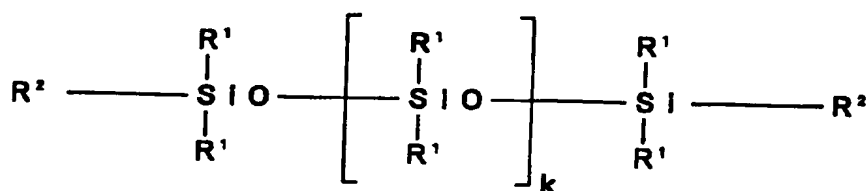


[式中、lは3～20、mは10～200、nは1.0～10.0である。]

[In Formula, as for l as for 3 to 20 and m as for the 10 to 200 and n it is a 1.0 to 10.0.]

【化2】高分子量シリコン (II)

[Chemical Formula 2] High molecular weight silicone (II)



[式中、R1は各々が同一でも異なってもよく、メチル基又はフェニル基(但し、すべてのR1がフェニル基となることはない)を表し、R2はメチル基又は水酸基を表し、kは3000～20000の整数を表す。]

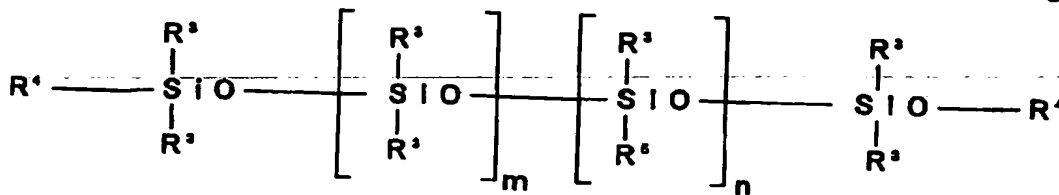
[In Formula, as for R1 each displays identical or different and methyl group or phenyl group (However, there are not times when all R1 become phenyl group.), R2 displays methyl group or hydroxy group, k displays the integer of 3000 to 20000.]

【化3】アミノ変性若しくはアンモニウム変性高分子

[Chemical Formula 3] Amino modification or ammonium

## 量シリコン (III)

## modified high molecular weight silicone (III)



〔式中、 $R^3$ はメチル基または一部がフェニル基を表し、 $R^4$ は $R^3$ と同一またはメチル基もしくは水酸基を表す。 $R^5$ は式 $R^6Z$ 〔 $R^6$ は炭素原子数3～6の2価のアルキレン基を表し、 $Z$ は、 $-NR^7_2$ 、 $-N^+R^7_3A^-$ 、 $-NR^7(CH_2)_dNR^7_2$ 、 $-NR^7(CH_2)_dN^+R^7_3A^-$ および $-NR^7(CH_2)_dNR^7C=O$  ( $R^8$ ) ( $R^7$ は水素または炭素原子1～4のアルキル基を表し、 $R^8$ は炭素原子1～4のアルキル基を表し、 $A$ はハロゲン原子を表し、 $d$ は2から6の整数である。) からなる群から選ばれる1価の基を表す。〕で表されるアミノ基またはアンモニウム基を有する置換基を表し、 $m$ および $n$ はそれぞれ正の整数で、 $m+n$ は3000～20000の整数を表し、 $n/m$ は1/500～1/10000である。〕

In { Formula, as for  $R^3$  methyl group or part displays phenyl group, the  $R^4$  displays same as  $R^3$  or methyl group or hydroxy group.  $R^5$  displays substituent which possesses amino group or ammonium group which is displayed with type  $R^6Z$  [  $R^6$  displays alkylene group of bivalent of number of carbon atoms 3 to 6,  $Z$  displays monovalent group which is chosen from group which consists of the  $-NR^7_2$ ,  $-N^+R^7_3A^-$ ,  $-NR^7(CH_2)_dNR^7_2$ ,  $-NR^7(CH_2)_dN^+R^7_3A^-$  and  $-NR^7(CH_2)_dNR^7C=O(R^8)$  ( $R^7$  displays alkyl group of hydrogen or carbon atom 1 to 4,  $R^8$  displays alkyl group of carbon atom 1 to 4,  $A$  displays halogen atom, the  $d$  is integer of 2 to 6. ) ] as for  $m$  and  $n$  with respective positive integer, as for  $m+n$  displays integer of 3000 to 20000,  $n/m$  is the 1/500 to 1/10000. }

【請求項2】 前記(A)架橋型ポリエーテル変性シリコンが、架橋型ポリエーテル変性シリコン100重量部とシリコン油10～1000重量部とを剪断力下で混練処理して得られるペースト状シリコン組成物として配合されることを特徴とする請求項1記載の高内水相油中水型乳化化粧料。

[Claim 2] Aforementioned (A) crosslinking type polyether modified silicone, kneading doing crosslinking type polyether modified silicone 100 parts by weight and silicone oil 10 to 1000 parts by weight under shear stress, it is combined as paste silicone composition which is acquired the Takauchi aqueous phase water-in-oil type emulsified cosmetic which is stated in Claim 1 which densely is made feature.

## 【発明の詳細な説明】

## [Description of the Invention]

【0001】

[0001]

【発明の属する技術分野】 本発明は油中水型乳化化粧料に関する。さらに詳しくは、べたつきがなく、のびが軽いという優れた使用性を有し、皮膚及び毛髪を柔軟にし、安定性が良好な高内水相油中水型乳化化粧料に関する。

[Technological Field of Invention] This invention regards water-in-oil type emulsified cosmetic. Furthermore details is not a tackiness, it possesses use property where the extension is light and is superior, designates skin and hair softening, it regards Takauchi aqueous phase water-in-oil type emulsified cosmetic where stability is satisfactory.

【0002】

[0002]

【従来の技術】 皮膚や毛髪を保護し、柔軟性を与える化粧料として、油中水型(W/O型)乳化化粧料が使用されている。

[Prior Art] Skin and hair is protected, water-in-oil type (W/O type) emulsified cosmetic is used as cosmetic which gives the softening.

【0003】 W/O型乳化化粧料の乳化剤としては、一般に、グリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪

[0003] As emulsifier of W/O type emulsified cosmetic, generally, glycerin fatty acid ester and sorbitan fatty

酸エステル等の多価アルコール脂肪酸エステル系活性剤、ポリオキシアルキレン変性オルガノポリシロキサン系活性剤が使用されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、W/O型乳化物は、低温においては、水滴の凝集によって連続相である油相の分離が生じやすく、また、高温においては、水滴の合一により粒子が増大して沈降し、上層部が油分のみとなる油相分離が生じやすい。特に、水が全体の50重量%以上の高内水相のW/O型乳化物においてはこの傾向が強い。

【0005】かかる問題点に鑑み、温度安定性を改良するため、多量のワックスを配合して粘粘性を高める方法がとられているが、この方法によっても高温における安定性は不十分なものであった。

【0006】また、W/O型乳化物は、外相が油分であるため、皮膚や毛髪の保護や柔軟性の付与等の利点を有する反面、使用時のべたつき、のびの重さ、かたさなどの使用性においても改良すべき問題があった。

【0007】このような使用性を改良するには、極性油から非極性油までの幅広い油分の中から好ましい油分を選択して配合することが望ましいが、多価アルコール脂肪酸エステル系活性剤では極性油分を配合した系において、また、ポリオキシアルキレン変性オルガノポリシロキサン系活性剤では非極性油を配合した系において、それぞれ安定な油中水型乳化化粧料が得られないという問題点があった。

【0008】したがって、従来の油中水型乳化化粧料においては、油分を選択する上で制約があり、その結果、使用性の上でも広がりを持たせることが極めて困難であるという技術的課題があった。

【0009】これに対して、例えば、特開平6-40847号公報においては、乳化剤としてペースト状ポリエーテルシリコン組成物を使用したW/O型乳化物が提案され、上記課題の解決を図っているが、べたつきのなさ、のびの軽さ等の使用性の点において、必ずしも十分とは言えず改良すべき点がある。

【0010】本発明者は上述の事情に鑑み前記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、乳化剤として特定のポリエーテル変性シリコンと、特定の高分子量シ

acid ester or other polyhydric alcohol fatty acid ester surfactant, the polyoxyalkylene modified organopolysiloxane-based surfactant is used.

[0004]

[Problems to be Solved by the Invention] But, as for W/O type emulsion, separation of oil phase which is a continuous phase with cohesion of water drop regarding low temperature, is easy to occur, in addition, regarding high temperature, particle increasing with union of the water drop, settling it does, oil phase separation to which top layer becomes only oil component is easy to occur. Especially, water this tendency is strong regarding W/O type emulsion of the Takauchi aqueous phase of 50 weight % or more of entirety.

[0005] You consider to this problem, in order to improve thermal stability, combining the wax of large amount, method which raises viscous characteristic is taken, but as for stability in high temperature even with this method insufficient ones.

[0006] In addition, W/O type emulsion, because outer phase is oil component, while it possesses grant or other benefit of protection and softening of skin and hair, the tackiness when using, weight of extension, regarding firmness or other use property had problem which it should improve.

[0007] This kind of use property is improved, from polarity oil selecting desirable oil component from midst of broad oil component to nonpolar oil, it combines densely it is desirable, but with polyhydric alcohol fatty acid ester surfactant in system which combines the polarity oil component, in addition, there was a problem that respective stability water-in-oil type emulsified cosmetic is not acquired with polyoxyalkylene modified organopolysiloxane-based surfactant in system which combines nonpolar oil.

[0008] Therefore, regarding conventional water-in-oil type emulsified cosmetic, when selecting oil component, there is restriction, as a result, spreading can be given even on use property, there was a technical problem that quite is difficult densely.

[0009] Vis-a-vis this, regarding for example Japan Unexamined Patent Publication Hei 6-40847 disclosure, there is a point where W/O type emulsion which uses paste polyether silicone composition as emulsifier is proposed, solution of the above-mentioned problem is assured, but it is tackiness, extension light the fully cannot say at point of or other use property, should improve always.

[0010] In order that you consider this inventor to above-mentioned situation and solve aforementioned problem result of diligent research, As emulsifier specific

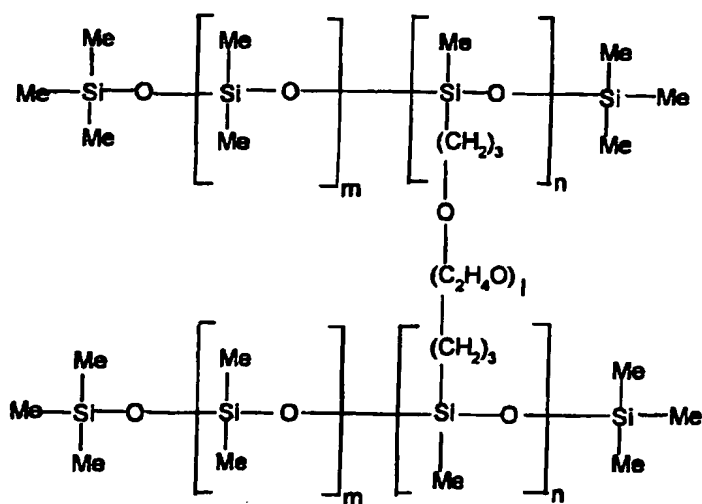
リコーン及び／又は特定のアミノ変性若しくはアンモニウム変性高分子量シリコーンを、それぞれ特定の配合量で組み合わせて乳化組成物を調整すると、水を多量に配合でき、安定性に優れ、しかも、べたつかず、しっとりとし、のびが軽いという優れた使用性を有し、毛髪や皮膚に滑らかな感触を付与する高内水相の油中水型乳化化粧料が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0011】本発明は、べたつかず、のびが軽いという優れた使用性を有し、皮膚や毛髪になめらかな感触、すなわち柔軟性を付与し、安定性に優れた高内水相の油中水型乳化化粧料を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、油中水型乳化化粧料全量に対して、(A)一般式(I)で表わされる架橋型ポリエーテル変性シリコーン：0.1～10重量%と、(B)一般式(II)で表される高分子量シリコーン及び／又は一般式(III)で表されるアミノ変性若しくはアンモニウム変性高分子量シリコーン：0.1～10重量%と、(C)水相成分：50～90重量%とを含有することを特徴とする高内水相油中水型乳化化粧料を提供するものである。

【化4】架橋型ポリエーテル変性シリコーン(I)



〔式中、lは3～20、mは10～200、nは1〕

polyether modified silicone, Specific high molecular weight silicone and/or specific amino modification or ammonium degeneration high molecular weight silicone, Respectively, combining with specific compounded amount, when you adjust the emulsified composition, be able to combine water to large amount, it is superior in the stability, furthermore, a tackiness there is not, makes moist, it possesses use property where extension is light and is superior, the water-in-oil type emulsified cosmetic of Takauchi aqueous phase which grants smooth feel to hair and skin is acquired densely to discover, this invention it reached to completion.

[0011] This invention is not a tackiness, it possesses use property where extension is light and is superior, grants smooth feel namely softening to the skin and hair, water-in-oil type emulsified cosmetic of Takauchi aqueous phase which is superior in stability it is offered densely it makes objective.

[0012]

[Means to Solve the Problems] Namely, this invention, contains amino modification or ammonium degeneration high molecular weight silicone : 0.1 to 10 wt% and (C) aqueous phase component : 50 to 90 wt% which are displayed with crosslinking type polyether modified silicone : 0.1 to 10 wt% which is displayed with (A) General Formula (I) vis-a-vis water-in-oil type emulsified cosmetic total amount, and high molecular weight silicone and/or general formula (III) which is displayed with (B) General Formula (II) is something which offers Takauchi aqueous phase water-in-oil type emulsified cosmetic which densely is made feature.

[Chemical Formula 4] Crosslinking type polyether modified silicone (I)

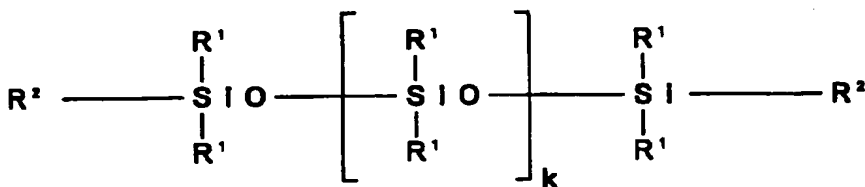
[In Formula, as for l as for 3 to 20 and m as for the 10 to 200]

0~10. 0である。】

o 200 and n it is a 1.0 to 10.0. ]

【化5】高分子量シリコン (II)

[Chemical Formula 5] High molecular weight silicone (II)

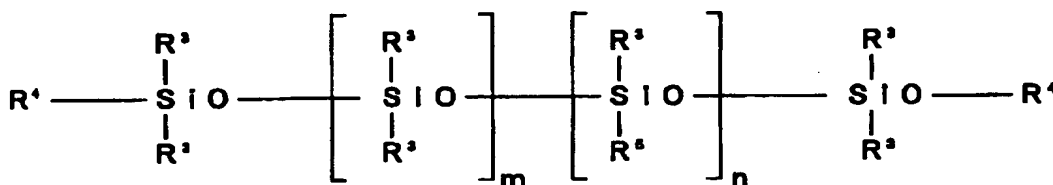


【式中、R<sup>1</sup>は各々が同一でも異なってもよく、メチル基又はフェニル基（但し、すべてのR<sup>1</sup>がフェニル基となることはない）を表し、R<sup>2</sup>はメチル基又は水酸基を表し、kは3000~20000の整数を表す。】

[In Formula, as for R<sub>1</sub> each displays identical or different and methyl group or phenyl group (However, there are not times when all R<sub>1</sub> become phenyl group. ), R<sub>2</sub> displays methyl group or hydroxy group, k displays the integer of 3000 to 20000. ]

【化6】アミノ変性若しくはアンモニウム変性高分子量シリコン (III)

[Chemical Formula 6] Amino modification or ammonium modified high molecular weight silicone (III)



【式中、R<sup>3</sup>はメチル基または一部がフェニル基を表し、R<sup>4</sup>はR<sup>3</sup>と同一またはメチル基もしくは水酸基を表す。R<sup>5</sup>は式R<sup>6</sup>Z [R<sup>6</sup>は炭素原子数3~6の2価のアルキレン基を表し、Zは、-NR<sup>7</sup><sub>2</sub>、-N<sup>+</sup>R<sup>7</sup><sub>3</sub>A<sup>-</sup>、-NR<sup>7</sup>(CH<sub>2</sub>)<sub>d</sub>NR<sup>7</sup><sub>2</sub>、-NR<sup>7</sup>(CH<sub>2</sub>)<sub>d</sub>N<sup>+</sup>R<sup>7</sup><sub>3</sub>A<sup>-</sup>および-NR<sup>7</sup>(CH<sub>2</sub>)<sub>d</sub>NR<sup>7</sup>C=O (R<sup>8</sup>) (R<sup>7</sup>は水素または炭素原子1~4のアルキル基を表し、R<sup>8</sup>は炭素原子1~4のアルキル基を表し、Aはハロゲン原子を表し、dは2から6の整数である。) からなる群から選ばれる1価の基を表す。] で表されるアミノ基またはアンモニウム基を有する置換基を表し、mおよびnはそれぞれ正の整数で、m+nは3000~20000の整数を表し、n/mは1/500~1/10000である。】

In { Formula, as for R<sub>3</sub> methyl group or part displays phenyl group, the R<sub>4</sub> displays same as R<sub>3</sub> or methyl group or hydroxy group. R<sub>5</sub> displays substituent which possesses amino group or ammonium group which is displayed with type R<sub>6</sub> Z [ R<sub>6</sub> displays alkylene group of bivalent of number of carbon atoms 3 to 6, Z displays monovalent group which is chosen from group which consists of the -NR<sub>7</sub><sub>2</sub>, -N<sup>+</sup>R<sub>7</sub><sub>3</sub>A<sup>-</sup>, -NR<sub>7</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>d</sub>NR<sub>7</sub><sub>2</sub>, -NR<sub>7</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>d</sub>N<sup>+</sup>R<sub>7</sub><sub>3</sub>A<sup>-</sup> and -NR<sub>7</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>d</sub>NR<sub>7</sub>C=O(R<sub>8</sub>) ( R<sub>7</sub> displays alkyl group of hydrogen or carbon atom 1 to 4, R<sub>8</sub> displays alkyl group of carbon atom 1 to 4, A displays halogen atom, the d is integer of 2 from 6. ). ] as for m and n with respective positive integer, as for m + n displays integer of 3000 to 20000, n/m is the 1/500 to 1/10000. }

【0013】また、本発明は、前記(A)架橋型ポリエーテル変性シリコンが、架橋型ポリエーテル変性シリコン100重量部とシリコン油10~1000重量部とを剪断力下で混練処理して得られるペースト状シリコン組成物として配合されることを特徴とする前記の高内水相油中水型乳化化粧料を提供するのである。

[0013] In addition, this invention, aforementioned (A) crosslinking type polyether modified silicone, kneading the crosslinking type polyether modified silicone 100 parts by weight and silicone oil 10 to 1000 parts by weight under shear stress, is combined as paste silicone composition which is acquired is something which offers aforementioned Takauchi aqueous phase water-in-oil type emulsified cosmetic which densely is made feature.

【0014】

[0014]

【発明の実施の形態】以下、本発明の構成について詳述する。

【0015】上記一般式 (I) で表わされる成分 (A) の架橋型ポリエーテル変性シリコーンは、メチルヒドロジェンポリシロキサンを両末端ジアリルポリエーテルで架橋した高分子であって、乳化剤として作用するものである。

【0016】この架橋型ポリエーテル変性シリコーンは、予めシリコーン油とせん断力下で混練処理されたペースト状ポリエーテル変性シリコーン組成物とされたものを使用するのが好ましいが、ポリエーテル変性シリコーンとシリコーン油等を化粧品成分として配合しても構わない。また、ポリエーテル変性シリコーンとシリコーン油とを場合によってはその他の化粧品成分等と配合した後に混練処理することも可能である。ペースト状ポリエーテル変性シリコーン組成物の製造に当たっては、架橋型ポリエーテル変性シリコーン100重量部に対して、25℃における粘度が100mPa・s以下の低粘度シリコーン油10~1000重量部、好ましくは20~500重量部の低粘度シリコーン油を剪断力下で混練処理して得ることが好ましい。ペースト状組成物は市販品を利用してもよい。

【0017】ペースト状組成物におけるシリコーン油の量が上記範囲より少ないと、安定で良好なゲル構造を維持できず、逆に上記範囲を越えると、肌上で重さを感じ、使用感等が悪化するため好ましくない。

【0018】上記一般式 (I) において、 $l$  は3~20でなければならず、3未満では、水の乳化性に乏しく、20を越えると、シリコーン油への膨潤性が十分でなくなる。

【0019】また、 $m$  は10~200でなければならず、10未満では、シリコーン油に対して十分に膨潤せず、200を越えると、水の乳化性に乏しくなる。

【0020】さらに、 $n$  は1.0~10.0でなければならず、1.0より小さいと、3次元構造体の形成ができず、水の乳化性に劣るものとなり、シリコーン油と混練処理してもペースト状組成物になりにくい。10.0を越えると、3次元構造体の架橋密度が高くなりすぎるため、シリコーン油を保持できず、シリコーン油と混練処理しても安定なペースト状組成物にならない。

【0021】ペースト状組成物に用いる低粘度シリコーン油は、直鎖状、分岐状のいずれであってもよく、

[Embodiment of Invention] You detail below, concerning constitution of this invention.

[0015] Crosslinking type polyether modified silicone of component (A) which is displayed with above-mentioned General Formula (I) methyl hydrogen polysiloxane with polymer which crosslinking is done, is something which operates as emulsifier with both ends diallyl polyether.

[0016] As for this crosslinking type polyether modified silicone, beforehand it is desirable under silicone oil and the shear force to use those which make paste polyether modified silicone composition which kneading is done, but it is possible to combine polyether modified silicone and silicone oil etc as cosmetic ingredient. Also it is possible in addition, with polyether modified silicone and silicone oil when depending, other cosmetic ingredient etc after combining, kneading to do. At time of production of paste polyether modified silicone composition, viscosity in 25 °C vis-a-vis crosslinking type polyether modified silicone 100 parts by weight, low viscosity silicone oil 10 to 1000 parts by weight of 100 mPa\*s or less, kneading doing low viscosity silicone oil of preferably 20 to 500 parts by weight under shear stress, it can, it is desirable densely. paste composition is good making use of commercial product.

[0017] When quantity of silicone oil in paste composition is smaller than above-mentioned range, not be able to maintain satisfactory gel structure in stability, when it exceeds above-mentioned range conversely, you feel weight on skin, because feel in use etc deteriorates, you are not desirable.

[0018] In above-mentioned General Formula (I), when  $l$  does not become, if it is not a 3 to 20, under 3, is lacking in emulsifiability of water, exceeds 20, swellable to silicone oil it becomes not to be fully.

[0019] In addition, when  $m$  does not become, if it is not a 10 to 200, under 10, swelling does not do in fully vis-a-vis the silicone oil, exceeds 200, it becomes scanty in emulsifiability of water.

[0020] Furthermore, when  $n$  does not become, if it is not a 1.0 to 10.0, is smaller than 1.0, it cannot form 3-dimensional structure, it cannot become something which is inferior to emulsifiability of water, silicone oil and the kneading cannot do and cannot be difficult to become paste composition. When it exceeds 10.0, because crosslink density of 3-dimensional structure becomes too high, you can keep silicone oil and do, silicone oil and kneading doing, stability it does not become paste composition.

[0021] Low viscosity silicone oil which is used for paste composition, is good with whichever of the straight



例えば、メチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、エチルポリシロキサン、エチルメチルポリシロキサン、エチルフェニルポリシロキサン、また、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン等の環状ジメチルポリシロキサンなどが挙げられ、これらは単独でも2種以上の混合物であってもよい。

【0022】上記架橋型ポリエーテル変性シリコーンは、油中水型乳化化粧料中に0.1～10.0重量%配合することが好ましい。0.1重量%未満では内相に50.0重量%以上の水を乳化できず、また、10.0重量%を超えて配合すると、のびが悪く、使用感も重くなり好ましくない。架橋型ポリエーテル変性シリコーンを、ペースト状ポリエーテル変性シリコーン組成物として配合する場合には、その中の架橋型ポリエーテル変性シリコーンの配合量が前記範囲になるように選択するのが好ましい。

【0023】次に、本発明に用いる(B)成分は、上記一般式(II)で表される高分子量シリコーン及び/又は上記一般式(III)で表されるアミノ変性若しくはアンモニウム変性高分子量シリコーンである。

【0024】本発明において、高分子量シリコーン(II)とは、上記一般式におけるkが3000～20000の範囲にあるシリコーンをいい、好ましい分子量は約37万～150万程度であり、その性状は常温で軟質ゴム状である。

【0025】この高分子量シリコーン(II)の具体例としては、例えば、ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、末端水酸基含有ジメチルポリシロキサン、末端水酸基含有メチルフェニルポリシロキサン等が挙げられ、特に、ジメチルポリシロキサンが好ましい。

【0026】高分子量シリコーン(II)の市販品としては、例えば、X-21-7501G[信越化学工業(株)社製]、BY11-004[東レ・ダウコーニング・シリコーン(株)社製]等が挙げられ、本発明においては、これらの市販品を用いることも勿論可能である。

【0027】上記一般式(III)で表されるアミノ変性若しくはアンモニウム変性高分子量シリコーンとは、上記一般式におけるm、nが、 $m+n=3000\sim20000$ かつ $n/m=1/500\sim1/10000$ の範囲にあり、R<sup>5</sup>によりアミノ変性またはアンモニウム変性された高分子量シリコーンである。

chain and branched, for example methyl polysiloxane, methylphenyl polysiloxane, ethyl polysiloxane, ethyl methyl polysiloxane and the ethyl phenyl polysiloxane, in addition, you can list octamethylcyclotetrasiloxane and decamethylcyclopentasiloxane or other cyclic dimethyl polysiloxane etc, these with alone and are good with blend of 2 kinds or more.

[0022] 0.1 to 10.0 wt% combines above-mentioned crosslinking type polyether modified silicone, in water-in-oil type emulsified cosmetic densely is desirable. Under 0.1 weight% not be able to emulsify water of 50.0 weight % or more in the inner phase, in addition, exceeding 10.0 wt%, when it combines, the extension becomes bad, feel in use heavy and is not desirable. When it combines, as paste polyether modified silicone composition crosslinking type polyether modified silicone, in order for blended amount of the crosslinking type polyether modified silicone among those to become aforementioned range, it is desirable to select.

[0023] Next, (B) component which is used for this invention is amino modification or the ammonium modified high molecular weight silicone which are displayed with high molecular weight silicone and/or above-mentioned general formula (III) which is displayed with above-mentioned General Formula (II).

[0024] Regarding to this invention, high molecular weight silicone (II), as for molecular weight which calls the silicone which to range of 3000 to 20000 has k in above-mentioned General Formula is desirable with approximately 370,000 to 1,500,000 extent, as for properties it is afflexible rubbery with ambient temperature.

[0025] As embodiment of this high molecular weight silicone (II), you can list for example dimethyl polysiloxane, methylphenyl polysiloxane, the terminal hydroxyl group-containing dimethyl polysiloxane and terminal hydroxyl group-containing methylphenyl polysiloxane etc, especially, dimethyl polysiloxane is desirable.

[0026] As commercial product of high molecular weight silicone (II), also it is possible of course to be able to list for example X-21-7501G [Shin-Etsu Chemical Co. Ltd. (DB 69-057-0064) supplied] and BY11-004 [Dow Corning Toray Silicone Co. Ltd. (DB 69-066-9486) supplied], etc to regard to this invention, to use these commercial product.

[0027] Amino modification or ammonium modified high molecular weight silicone which are displayed with above-mentioned general formula (III), m and n in above-mentioned General Formula, is a range of  $m+n=3000$  to 20000 and  $n/m=1/500$  to 1/10000, it is a high molecular weight silicone which amino modified or ammonium modified is done with R<sup>5</sup>.

【0028】アミノ変性又はアンモニウム変性高分子量シリコン (III) において、 $(m+n)$  は 3000 ~ 20000 であるが、好ましくは 4000 ~ 20000 である。 $(m+n)$  が 3000 未満では、アミノ変性又はアンモニウム変性高分子量シリコン (III) が油状になるため、皮膚や毛髪の保護効果が不充分となる傾向が認められ、一方、20000 を超えると、シリコン油等の他の原料に、アミノ変性又はアンモニウム変性高分子量シリコン (III) が溶解しにくくなり、製造上の不都合が認められる。

[0028] In amino modification or ammonium modified high molecular weight silicone (III),  $(m+n)$  is 3000 to 20000, but it is preferably 4000 to 20000. Under 3000, because amino modification or ammonium modified high molecular weight silicone (III) becomes oily, the tendency where protective effect of skin and hair becomes unsatisfactory it can recognize the  $(m+n)$ , when on one hand, it exceeds 20000, amino modification or ammonium modified high molecular weight silicone (III) becomes difficult, to melt in silicone oil or other starting material, can recognize the undesirable in regard to production.

【0029】また、 $n/m$  は、 $1/500 \sim 1/10000$  であるが、好ましくは  $1/500 \sim 1/2000$  である。 $n/m$  が、 $1/500$  を超えると高分子量シリコン中のアミノ基又はアンモニウム基の含有率が高くなり過ぎてしまい、アミノ変性又はアンモニウム変性高分子量シリコン (III) の製造時に、架橋反応等の副反応が起きたり、生成品において、原料臭が伴う傾向が強くなり、好ましくない。一方、 $n/m$  が、 $1/10000$  未満では、アミノ変性又はアンモニウム変性高分子量シリコン (III) による、皮膚や毛髪に対する相互作用が不充分となってしまう、皮膚や毛髪保護効果の持続性に劣る傾向が認められる可能性があるため好ましくない。

[0029] In addition,  $n/m$  is  $1/500$  to  $1/10000$ , but it is preferably  $1/500$  to  $1/2000$ . When  $n/m$  exceeds  $1/500$ , amino group in high molecular weight silicone or content of ammonium group becomes too high, when producing amino modification or ammonium modified high molecular weight silicone (III), the crosslinking reaction or other side reaction occurs, tendency which starting material odor accompanies in raw product, is strong or, is not desirable. On one hand,  $n/m$ , under  $1/10000$ , with amino modification or ammonium modified high molecular weight silicone (III), the interaction for skin and hair becomes unsatisfactory, because there is a possibility where it can recognize tendency which is inferior to retention of the skin and hair protective effect is not desirable.

【0030】上記一般式 (III) において、 $R^6$  で表される炭素数 3 ~ 6 の二価の炭化水素基としては、例えば、プロピレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基等が挙げられる。また、 $R^7$  及び  $R^8$  で表される炭素数 1 ~ 4 のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等が挙げられる。また、A で表されるハロゲン原子としては、塩素原子、フッ素原子、ヨウ素原子、臭素原子等が挙げられる。

[0030] You can list for example propylene group, tetramethylene group, pentamethylene group and hexamethylene group etc in the above-mentioned general formula (III), as hydrocarbon group of carbon number 3 to 6 divalent which is displayed with  $R^6$ . In addition, you can list for example methyl group, ethyl group, propyl group, isopropyl group and butyl group etc as carbon number 1 to 4 alkyl group which is displayed with  $R^7$  and  $R^8$ . In addition, you can list chlorine atom, fluorine atom, iodine atom and the bromine atom etc as halogen atom which is displayed with A.

【0031】アミノ変性又はアンモニウム変性高分子量シリコン (III) は、常法により製造することができる。例えば、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジエトキシシランと環状ジメチルポリシロキサンとヘキサメチルジシロキサンとを、アルカリ触媒下で重縮合反応させることによって製造することができる。その性状は軟質ゴム状であり、これを本発明の油中水型乳化化粧料に含有させることにより、この化粧料を多量に用いたり、長い間連用しても、皮膚や毛髪にべたつきが伴わず、毛髪に優れた光沢及び皮膚や毛髪に滑らかな感触を付与することが可能であり、その結果、皮膚や毛髪の保護効果を向上させることができる。

[0031] It can produce amino modification or ammonium degeneration high molecular weight silicone (III), with conventional method. for example - aminopropyl methyl diethoxy silane and cyclic dimethyl polysiloxane and hexamethyl disiloxane, under alkali catalyst can be produced by fact that condensation polymerization it does. Period properties with flexible rubbery, uses this cosmetic for large amount by containing this in water-in-oil type emulsified cosmetic of this invention, is long using continuously, the tackiness does not accompany skin and hair, it grants smooth feel to the luster and skin and hair which are superior in hair density being possible, as a result, protective effect of skin and hair can improve.

【0032】成分 (B) の高分子量シリコン及び／

[0032] High molecular weight silicone and/or amino mod

又はアミノ変性又はアンモニウム変性高分子量シリコーン(III)は、任意の一種又は二種以上が選択されて本発明の油中水型化粧料に含有されるが、高分子量シリコーン及びアンモニウム変性高分子量シリコーンの両者を共に配合することがより好ましい。

【0033】高分子量シリコーン(II)並びにアミノ変性及びアンモニウム変性高分子量シリコーン(III)とを組み合わせ、本発明の油中水型化粧料において含有させる場合、可能な限り、化粧料のべたつきを低減させ、使用感の重さを除くことが望ましいという観点から、その配合割合は、高分子量シリコーン(II)：アミノ変性又はアンモニウム変性高分子量シリコーン(III)＝1：9～9：1(重量比)程度とするのが好ましく、特に、同2：8～8：2程度とするのがさらに好ましい。高分子量シリコーン(II)に対するアミノ変性又はアンモニウム変性高分子量シリコーン(III)の配合割合が多すぎると、化粧料にべたつきを生じ、使用感が重くなる傾向が認められ、一方、少なすぎると、化粧料による皮膚や毛髪に対する滑らかさの付与効果や保護効果が不十分となる傾向が認められる。

【0034】上述の成分(B)を、本発明の油中水型化粧料に含有させる場合、低粘度シリコーン油若しくは低粘度炭化水素油に溶解させて配合することが好ましい。成分(B)の溶解に用いる低粘度シリコーン油としては、例えば、メチルポリシロキサン(6mPa・sあるいは20mPa・sなど)、メチルフェニルポリシロキサン、エチルポリシロキサン、エチルメチルポリシロキサン、エチルフェニルポリシロキサン、また、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン等の環状ジメチルポリシロキサンなどが挙げられ、一方、低粘度炭化水素油としては、軽質流動イソパラフィン、イソノナン酸イソノニル、イソノナン酸イソオクチル、イソミリスチン酸イソノニルなどが挙げられる。これらは単独でも2種以上の混合物であってもよい。

【0035】成分(B)の配合量は0.1～10.0重量%である。この範囲内において油中水型化粧料の剤形や他の配合成分との兼ね合いに応じて適宜配合量が調整される。好ましくは0.5～5.0重量%である。配合量が0.1重量%未満では、期待される十分な効果が得られ難く、一方、10.0重量%を超えて配合すると、使用性の点で、重さ、べたつきを生じるため好ましくない。

【0036】本発明に使用される油相成分中には、前

ification or ammonium modified high molecular weight silicone (III) of component (B), one, two or more kinds of option being selected, is contained in water-in-oil type cosmetic of this invention, but both of the high molecular weight silicone and ammonium modified high molecular weight silicone is combined together densely is more desirable.

[0033] When it contains combining high molecular weight silicone (II) and amino modification and ammonium degeneration high molecular weight silicone (III), in the water-in-oil type cosmetic of this invention, decreasing tackiness of possible limit and the cosmetic, you exclude weight of feel in use, from viewpoint that, as for the proportion, is desirable densely, it is desirable to make high molecular weight silicone (II): amino modification or the ammonium degeneration high molecular weight silicone (III)=1:9 to 9:1 (weight ratio) extent, especially, furthermore it is desirable to make same 2:8 to 8:2 extent. When proportion of amino modification or ammonium degeneration high molecular weight silicone (III) for high molecular weight silicone (II) is many, when it causes tackiness in cosmetic, it can recognize tendency where the feel in use becomes heavy, on one hand, is too little, it can recognize the tendency where imparting effect and protective effect of smoothness for skin and hair with the cosmetic become unsatisfactory.

[0034] When above-mentioned component (B), is contained in water-in-oil type cosmetic of the this invention, melting in low viscosity silicone oil or low viscosity hydrocarbon oil, it combines densely it is desirable. As low viscosity silicone oil which is used for melting component (B), for example methyl polysiloxane (Such as 6 mPa·s or 20 mPa·s), the methylphenyl polysiloxane, ethyl polysiloxane, ethyl methyl polysiloxane and ethyl phenyl polysiloxane, in addition, you can list the octamethylcyclotetrasiloxane and decamethylcyclopentasiloxane or other cyclic dimethyl polysiloxane, etc you can list light fluid isoparaffin, isononyl isononanoate, the isononanoic acid isooctyl and iso myristic acid isononyl etc on one hand, as low viscosity hydrocarbon oil. These with alone and are good with blend of 2 kinds or more.

[0035] Compounded amount of component (B) is 0.1 to 10.0 wt%. In inside this range as needed compounded amount is adjusted according to the formulation of water-in-oil type cosmetic and redundancy of other mixed in component. It is a preferably 0.5 to 5.0 wt%. compounded amount is difficult to be acquired under 0.1 weight%, satisfactory effect which is expected, on one hand, exceeding 10.0 wt%, when it combines, in order in point of use property, to cause weight and the tackiness, is not desirable.

[0036] In oil phase component which is used for this inv

配成分 (A) 及び (B) 以外に、通常の化粧料用乳化組成物に用いられる油分を油相の均一性を欠かない範囲で配合することができる。このような油分としては、天然動植物油、合成油のいずれをも使用でき、例えば、流動パラフィン、スクワラン等の液状、ペースト状もしくは固形状の炭化水素、ワックス、高級脂肪酸、高級アルコール、エステル、グリセライド、シリコン系油分等が挙げられる。

【0037】上記油相成分は、本発明の油中水型乳化化粧料中に、10～50重量%配合される。10重量%未満では、化粧料を油中水型乳化組成物とすることが困難であり、50.0重量%を超えて配合すると、内相の水が少なくなりすぎ、使用感の点でうおい感に欠け好ましくない。

【0038】本発明に使用される (C) 水相成分は、水、若しくは水を主成分としてこれに各種水溶性成分を含むものであり、油中水型化粧料全量に対して50.0～90.0重量%配合され、高内水相の油中水型乳化化粧料を得ることが出来る。うおい感付与の観点からは、60.0重量%以上配合することがさらに好ましい。50.0重量%未満ではうおい感に欠け、また、90重量%を超えると油中水型乳化組成物とすることが困難である。

【0039】本発明の高内水相油中水型乳化化粧料には、前記必須成分の他に、通常化粧料に用いられる水性成分や油性成分、例えば、保湿剤、防腐剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、美容成分、香料、保香剤、増粘剤、着色顔料、光輝性顔料、有機粉体、疎水化処理顔料、タール色素などを本発明の効果を損なわない範囲で配合することができる。

【0040】本発明の高内水相油中水型乳化化粧料には、例えば、乳液、スキンクリーム、ヘアクリーム、リキッドファンデーション、アイライナー、マスカラ、アイシャドウ等の乳液状ないしクリーム状の製品が挙げられ、これらの製品は常法によって製造される。

【0041】

【実施例】次に、実施例および比較例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明する。本発明はこれにより限定されるものではない。配合量はすべて重量%である。

ention, other than theaforementioned component (A) and (B), oil component which is used for emulsified composition for the conventional cosmetic can be combined in range which does not lack uniformity of the oil phase. As this kind of oil component, be able to use in each case of natural animal or vegetable oil and the synthetic oil, hydrocarbon of for example liquid paraffin, squalane or other liquid state and paste or solid, you can list wax, higher aliphatic acid, higher alcohol, ester, glyceride and the silicone type oil component etc.

[0037] Above-mentioned oil phase component is combined, in water-in-oil type emulsified cosmetic of this invention, the 10 to 50 wt%. Under 10 wt%, cosmetic is designated as water-in-oil type emulsified composition, being difficult densely, exceeding 50.0 wt%, when it combines, water of inner phase decreases too, in point of feel in use is lacking in moist touch and is not desirable.

[0038] (C) aqueous phase component which is used for this invention being something which includes various water soluble component in this with water, or water as main component, 50.0 to 90.0 wt% can be combined vis-a-vis water-in-oil type cosmetic total amount, can acquire water-in-oil type emulsified cosmetic of Takauchi aqueous phase. 60.0 weight % or more it combines from viewpoint of moist touch grant densely furthermore it is desirable. When under 50.0 wt% it is lacking in moist touch, in addition, it exceeds 90 wt%, it makes water-in-oil type emulsified composition, it is difficult densely.

[0039] In Takauchi aqueous phase water-in-oil type emulsified cosmetic of this invention, to other than aforementioned essential component, the aqueous component and oily component, for example humectant, antiseptic, antioxidant, ultraviolet absorber, the beauty component, fragrance, fragrance retention agent, thickener, coloring pigment, lustrous pigment, the organic powder, hydrophobic treatment pigment and tar pigment etc which usually are used for cosmetic can be combined in range which does not impair the effect of this invention.

[0040] for example emulsion, skin cream, hair cream, liquid foundation, eye liner, mascara, you can list to Takauchi aqueous phase water-in-oil type emulsified cosmetic of this invention, eye shadow or other emulsion or cream product, these product are produced with conventional method.

[0041]

[Working Example(s)] Next, listing Working Example and Comparative Example, furthermore you explain this invention concretely. this invention is not something which is limited because of this. compounded amount

【0042】「実施例1～4、比較例1～4」「表1」に示す処方、高内水相の油中水型乳化化粧料であるヘアトリートメントクリームを製造し、得られたクリームについて、安定性試験および女性専門パネル（10名）による実使用試験を行い、安定性及び使用性（べたつき、のび）を評価した。安定性試験結果は、50℃、一ヶ月放置後の外観を、また、実使用試験は使用時の好みをそれぞれ下記の評価基準で判定した。結果を「表1」に示す。

【0043】[安定性の評価基準]

○：分離が全くみられない。

△：分離がほとんどみられない。

×：液相（油相または水相）の分離が生じた。

【0044】[使用性の評価基準]（毛髪に塗布して使用）

<べたつき>

◎：10名全員が、べたつきがなく、しっとりした使用性を有すると判定した。

○：7名以上9名以下が、べたつきがなく、しっとりした使用性を有すると判定した。

△：3名以上7名未満が、べたつきがなく、しっとりした使用性を有すると判定した。

×：3名未満が、べたつきがなく、しっとりした使用性を有すると判定した。

<のび>

◎：10名全員が、のびが軽く、なめらかな使用性を有すると判定した。

○：7名以上9名以下が、のびが軽く、なめらかな使用性を有すると判定した。

△：3名以上7名未満が、のびが軽く、なめらかな使用性を有すると判定した。

×：3名未満が、のびが軽く、なめらかな使用性を有

is wt% entirely.

[0042] "Working Example 1 to 4 and Comparative Example 1 to 4" With formulation which is shown in "Table 1", hair treatment cream which is a water-in-oil type emulsified cosmetic of the Takauchi aqueous phase was produced, practical use test was done with stability test and the women specialist panel (10 persons) concerning cream which is acquired, stability and the use property (tackiness, to extend) were appraised. As for stability test result, external appearance after 50 °C and one month leaving, in addition, practical use test decided taste when using with respective below-mentioned evaluation standard. result is shown in "Table 1".

[0043] [evaluation standard of stability]

.circ.: You cannot see separation completely.

: You cannot see separation for most part.

X: Separation of liquid phase (oil phase or aqueous phase) occurred.

[0044] [Evaluation standard of use property] (Coating fabric doing in hair, use)

<tackiness>

.dbl circ.: 10 persons all members, was not a tackiness, decided that it possesses use property which the moist is done.

.circ.: Or less of 7 persons or more 9 persons, was not a tackiness, decided that it possesses the use property which moist is done.

: Under of 3 persons or more 7 persons, was not a tackiness, decided that it possesses the use property which moist is done.

X: Under of 3 persons, was not a tackiness, decided that it possesses the use property which moist is done.

Extension

.dbl circ.: It decided that 10 persons all members, extension is light, possesses the smooth use property.

.circ.: It decided that or less of 7 persons or more 9 persons, extension is light, possesses smooth use property.

: It decided that under of 3 persons or more 7 persons, extension is light, possesses the smooth use property.

X: It decided that under of 3 persons, extension is light,

すると判定した。|

【0045】

【表1】

possesses the smooth use property.

[0045]

[Table 1]

|  | 実施例   |       |       |       | 比較例   |       |       |       |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|  | 1     | 2     | 3     | 4     | 1     | 2     | 3     | 4     |
| (1) ジメチルシリコーン (20mPa・s)  | 20.0  | 20.0  | 20.0  | 20.0  | 20.0  | 20.0  | 20.0  | 20.0  |
| (2) スケラン   | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | 5.0   |
| (3) 高分子量シリコーン<br>[一般式(II)中、R <sup>1</sup> 、R <sup>2</sup> はメチル基、k=3000]  | 4.0   | —     | —     | 2.0   | 15.0  | 0.05  | —     | 4.0   |
| (4) アミノ変性高分子量シリコーン<br>[一般式(III)中、R <sup>3</sup> はメチル基、R <sup>4</sup> は水酸基、R <sup>5</sup> は $-(CH_2)_3N(CH_3)_2$ 、m=3000、n=6]       | —     | 4.0   | —     | 2.0   | —     | —     | —     | —     |
| (5) アミノ変性高分子量シリコーン<br>[一般式(VI)中、R <sup>6</sup> はメチル基、R <sup>7</sup> は水酸基、R <sup>8</sup> は $-(CH_2)_3N^+(CH_3)_3Cl^-$ 、m=18000、n=2] | —     | —     | 4.0   | —     | —     | —     | —     | —     |
| (6) ベース触媒型シリコーン組成物 * 1   | 5.0   | 5.0   | 5.0   | 5.0   | 35.0  | 5.0   | 5.0   | —     |
| (7) ショールバレン酸エステル<br>[商品名: ショートラング-エスター-190, 三菱化学フーズ(株)社製]  | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | 0.35  |
| (8) ショールバレン酸エステル<br>[商品名: ショートラング-エスター-290, 三菱化学フーズ(株)社製]  | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | 0.35  |
| (9) ショールバレン酸エステル<br>[商品名: ショートラング-エスター-170, 三菱化学フーズ(株)社製]  | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | 0.30  |
| (10) イソ交換水   | 65.85 | 65.85 | 65.85 | 65.85 | 24.85 | 69.80 | 69.85 | 64.85 |
| (11) エタノール   | 5.0   | 5.0   | 5.0   | 5.0   | 5.0   | 5.0   | 5.0   | 5.0   |
| (12) パウダー  | 0.15  | 0.15  | 0.15  | 0.15  | 0.15  | 0.15  | 0.15  | 0.15  |
| 安定性  | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ×     |
| べたつき   | ●     | ●     | ●     | ●     | ×     | ×     | ×     | △     |
| のび   | ●     | ●     | ●     | ●     | ×     | ×     | ×     | △     |

\* 1: 一般式(I)で、 $l=5\sim 15$ 、 $m=20\sim 100$ 、 $n=1$ 、 $2\sim 5$ の架橋型ポリエーテル変性シリコーン100重量部を400重量部の粘度6mPa・sのメチルポリシロキサンと剪断力下で混練処理したペースト状組成物。|

\*1: With General Formula (I), crosslinking type polyether modified silicone 100 parts by weight of  $l=5$  to  $15$ ,  $m=20$  to  $100$  and  $n=1.2$  to  $5$  the methyl polysiloxane of viscosity 6 mPa\*s of 400 parts by weight and under shear stress kneading the paste composition which is

【0046】＜実施例1～4及び比較例1～3の製法＞(1)に、(3)又は(4)又は(5)又は(3)(4)を混合し、この油液に、(6)(10)～(12)の水相を徐々に室温で高速攪拌機(ディスペンサー)で油相に添加し、目的のW/O型乳化ヘアトリートメントクリームを得た。

＜比較例4の製法＞(1)(2)(7)～(9)を70℃に加温し、均一に溶解する。ついで、予め70℃に加温して均一に溶解しておいた(10)～(12)の水相を徐々に室温で高速攪拌機(ディスペンサー)で油相に添加し、目的のW/O型ヘアトリートメントクリームを得た。

【0047】「表1」から、一般式(I)で表わされる架橋型ポリエーテル変性シリコンと、一般式(II)で表わされる高分子量シリコン及び/又は下記一般式(III)で表わされるアミノ変性若しくはアンモニウム変性高分子量シリコンとを、それぞれ0.1～10重量%含有し、水の含有量が50～90重量%である本発明の油中水型乳化化粧料は、優れた安定性と使用性を有していることが分かる。

【0048】以下に本発明のその他の実施例を示す。

【0049】

[実施例5] スキンクリーム  
重量%

(1) 流動パラフィン  
2.0

(2) デカメチルシクロペンタシロキサン  
10.0

(3) アミノ変性高分子量シリコン  
2.0

[一般式(III)中、R<sup>3</sup>はメチル基、R<sup>4</sup>は水酸基、R<sup>5</sup>は

$-(CH_2)_3N(CH_3)_2$ ,  $m=8000$ ,  $n=10$ ]

(4) 1,3-ブチレングリコール  
3.0

(5) ペースト状ポリエーテル変性シリコン組成物  
2.5

[一般式(I)で、 $l=3\sim10$ ,  $m=50$ ,  $n=$

done.

[0046] (3) or (4) or (5) or (3) (4) was mixed to production method >(1) of <Working Example 1 to 4 and Comparative Example 1 to 3, in this oil liquid, aqueous phase of (6) (10) to (12) with the room temperature was added to oil phase gradually with high speed stirrer (dispenser), W/O type emulsification hair treatment cream of objective was acquired.

<Production method of Comparative Example 4> (1) (2) (7) It heats to (9) to 70 °C, melts in uniform. Next, heating to 70 °C beforehand, with room temperature it added the aqueous phase of (10) to (12) which it melts in uniform to oil phase gradually with high speed stirrer (dispenser), acquired W/O type hair treatment cream of objective.

[0047] From "Table 1", amino modification or ammonium degeneration high molecular weight silicone which are displayed with high molecular weight silicone and/or below-mentioned general formula (III) which is displayed with crosslinking type polyether modified silicone and General Formula (II) which are displayed with General Formula (I) are contained, 0.1 to 10 wt% respectively, water-in-oil type emulsified cosmetic of this invention where content of water is the 50 to 90 wt% has had stability and use property which are superior, understands densely.

[0048] Other Working Example of this invention are shown below.

[0049]

[Working Example 5] Skin cream  
wt%

(1) Liquid paraffin 2.0

(2) Decamethylcyclopentasiloxane 10.0

(3) Amino modification high molecular weight silicone 2.0

In [general formula (III), as for R<sup>3</sup> as for methyl group and R<sup>4</sup> as for hydroxy group and R<sup>5</sup>

$-(CH_2)_3N(CH_3)_2$ ,  $m=8000$ ,  $n=10$ ]

(4) 1,3-butylene glycol 3.0

(5) Paste polyether modified silicone composition 2.5

With [General Formula (I),  $l=3$  to 10,  $m=50$  and  $n=$

## 2. 5~4の

架橋型ポリエーテルシリコン100重量部を500重量部の

デカメチルシクロペンタシロキサンと剪断力下で混練処理したもの]

(6) イオン交換水  
76.85

(7) 加水分解コラーゲン  
0.5

(8) パラベン  
0.15

(9) エタノール  
3.0

(10) 香料  
0.1

<製法> (2)に(3)を溶解し、次いで、(1)と混合し、予め油相を調製しておく。次に、(4)~(10)を混合攪拌溶解した水相を室温で徐々に高速攪拌機(ディスペンサー)を用い、攪拌しながら油相に添加し、目的のスキนครリームを得た。

<効果> 得られたスキนครリームは、実施例1~4と同様の評価をおこなったところ、使用性に優れ(使用性評価:べたつき及びのびとも◎)、皮膚に塗布した場合、うるおいを与え、のびが軽くしっとりした感触を有しており、しかもべたつかず、安定性も良好(安定性評価:○)なものであった。

## 【0050】

[実施例6] ヘアスタイリングクリーム  
重量%

(1) イソパラフィン  
3.0

(2) ジメチルポリシロキサン(500mPa・s)  
15.0

(3) アンモニウム変性高分子量シリコン  
3.0

[一般式(III)中、R<sup>3</sup>の10%がフェニル基で、残りはメチル基、]

R<sup>4</sup>はメチル基、R<sup>5</sup>は $-(CH_2)_3N+(CH_3)$   
3C1-, m=10000]

n=2]

## 5 to 4

Crosslinking type polyether silicone 100 parts by weight 500 parts by weight

Under decamethylcyclopentasiloxane and shear stress kneading those which are done]

(6) Deionized water 76.85

(7) Hydrolyzed collagen 0.5

(8) Paraben 0.15

(9) Ethanol 3.0

(10) Fragrance 0.1

<Production method> It melts (3) in (2), next, (1) with mixes, manufactures oil phase beforehand. Next, while agitating with room temperature making use of high speed stirrer (dispenser) gradually, it added aqueous phase which mixture it agitates melts (4) to (10) to oil phase, acquired skin cream of objective.

<Effect> Skin cream which it acquires, when appraisal which is similar to the Working Example 1 to 4 was done, to be superior in use property and (use property appraisal: tackiness and extension, db1 circ.), when the coating fabric it does in skin, to give moisture, the extension to be light to have had feel which moist is done, furthermore there not to be a tackiness, stability satisfactory (stability appraisal: circ.) ones.

## [0050]

[Working Example 6] Hair styling cream  
wt%

(1) Isoparaffin 3.0

(2) Dimethyl polysiloxane (500 mPa\*s) 15.0

(3) Ammonium modified high molecular weight silicone 3.0

In [ general formula (III), 10 % of R<sup>3</sup> being phenyl group, as for remainder methyl group,

As for R<sup>4</sup> as for methyl group and R<sup>5</sup> - (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N+ (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl-, m=10000

N=2]



(4) グリセリン  
5.0

(4) Glycerin 5.0

(5) パースト状ポリエーテル変性シリコン組成物  
1.5

(5) Paste polyether modified silicone composition  
1.5

[表1の実施例と同じもの]

[As Working Example of Table 1 same thing]

(6) パースト状ポリエーテル変性シリコン組成物  
1.5

(6) Paste polyether modified silicone composition  
1.5

[一般式 (I) で、 $l=10$ 、 $m=30\sim70$ 、 $n=3\sim5$ の架橋型]

With [ General Formula (I), crosslinking type of  $l=10$ ,  $m=30$  to  $70$  and  $n=3$  to  $5$

ポリエーテルシリコン100重量部を300重量部のメチルフェニル]

Polyether silicone 100 parts by weight methylphenyl of 300 parts by weight

ポリシロキサンと剪断力下で混練処理したもの]

Under polysiloxane and shear stress kneading those which are done ]

(7) アクリル樹脂アルカノールアミン液  
3.0

(7) Acrylic resin alkanolamine liquid 3.0

[商品名：プラスサイズL-53P、互応化学(株) 社製]

[ tradename : Plas size L - 53P, Goo Chemical Industries Co. Ltd. (DB 69-381-5672) Ltd. supplied ]

(8) イオン交換水  
57.8

(8) Deionized water 57.8

(9) エタノール  
8.0

(9) Ethanol 8.0

(10) ポリエチレングリコール (分子量10000)  
2.0

(10) Polyethylene glycol (molecular weight 10000)  
2.0

(11) パラベン  
0.1

(11) Paraben 0.1

(12) 香料  
0.1

(12) Fragrance 0.1

<製法> (1) (2) に (3) を溶解し、(5) (6) を混合し、予め油相を調製しておく。次に、(4) (7) ~ (12) を混合攪拌溶解した水相を室温で徐々に高速攪拌機 (ディスパー) を用い、攪拌しながら油相に添加し、目的のヘアスタイリングクリームを得た。

<Production method> (1) (3) is melted in (2), (5) (6) is mixed, oil phase is manufactured beforehand. Next, while agitating with room temperature making use of high speed stirrer (disperser) gradually, it added aqueous phase which mixture it agitates melts (4)(7) to (12) to oil phase, acquired hair styling cream of objective.

<効果> 得られたヘアスタイリングクリームは、実施例1~4と同様の評価をおこなったところ、使用性に優れ (使用性評価: べたつき及びのびとも◎)、べたつかず、しっとりした感触を有しており、安定性も良好 (安定性評価: ○) なものであった。

<Effect> Hair styling cream which it acquires, when appraisal which is similar to the Working Example 1 to 4 was done, to be superior in use property and ( use property appraisal: tackiness and extension .dbl circ. ), not be a tackiness, to have possessed feel which moist is done, stability satisfactory ( stability appraisal: .circ. ) ones.

[0051]

[0051]

[実施例7] W/O乳化型ファンデーション  
重量%

[Working Example 7] W/O emulsified foundation  
wt%

|  |  |
|--|--|
| (1) スクワラン<br>1. 0  | (1) Squalane<br>1.0                                      |
| (2) ジメチルポリシロキサン (6 mPa·s)<br>3. 0  | (2) Dimethyl polysiloxane (6 mPa·s)<br>3.0               |
| (3) 高分子量シリコーン<br>0. 5  | (3) High molecular weight silicone<br>0.5                |
| [一般式 (I) 中、R <sub>1</sub> は10%がフェニル基で、残りはメチル基、R <sub>2</sub> はメチル基、k=5000] |  |
| (4) プロピレングリコール<br>2. 5   | (4) Propylene glycol<br>2.5                              |
| (5) ペースト状ポリエーテル変性シリコーン組成物<br>3. 5  | (5) Paste polyether modified silicone composition<br>3.5 |
| [一般式 (I) で、l=7、m=50、n=40の架橋型ポリエーテル]  |  |
| ル変性シリコーン100重量部を250重量部のオクタメチルシクロテ   |  |
| トラシロキサンと剪断力下で混練処理したもの]   |  |
| (6) イオン交換水<br>7 0. 1   | (6) Deionized water<br>7 0.1                             |
| (7) エタノール<br>1. 0  | (7) Ethanol<br>1.0                                       |
| (8) グルタミン酸ナトリウム<br>1. 5  | (8) Sodium glutamate<br>1.5                              |
| (9) 塩化カリウム<br>1. 5   | (9) Potassium chloride<br>1.5                            |
| (10) パラベン<br>0. 1  | (10) Paraben<br>0.1                                      |
| (11) パルミチン酸デキストリン処理二酸化チタン<br>5. 0  | (11) Dextrin palmitate treatment titanium dioxide<br>5.0 |
| (12) パルミチン酸デキストリン処理マイカ<br>5. 0   | (12) Dextrin palmitate treated mica<br>5.0               |
| (13) パルミチン酸デキストリン処理タルク<br>2. 5   | (13) Dextrin palmitate treated talc<br>2.5               |
| (14) パルミチン酸デキストリン処理酸化鉄<br>2. 5   | (14) Dextrin palmitate treatment iron oxide<br>2.5       |
| (15) 酸化防止剤<br>0. 1   | (15) Antioxidant<br>0.1                                  |
| (16) 香料<br>0. 2  | (16) Fragrance<br>0.2                                    |

<製法> (1) (2) (4) 及び (10) ~ (13) を混合分散し、予め油相を調製しておく。次に、(3) (5) ~ (9) (14) (15) を溶解した水相を室温で徐々に高速攪拌機（ディスペー）を用い、攪拌しながら油相に添加し、目的のW/O乳化型ファンデーションを得た。

<効果> 得られたW/O乳化型ファンデーションは、実施例1~4と同様の評価をおこなったところ、使用性に優れ（使用性評価：べたつき及びのびとも◎）、皮膚に塗布した場合、うるおいを与え、のびが軽く、しっとりした感触を有しており、しかもべたつかず、安定性も良好（安定性評価：○）なものであった。

[0052]

【発明の効果】本発明によれば、皮膚や毛髪に対し、柔軟性を与え、のびが軽く、しっとりし、べたつかず、しかも、安定性に優れた、高内水相の油中水型乳化化粧料を提供することが出来る。

<Production method> (1) (2) (4) and (10) to (13) blending are done, oil phase is manufactured beforehand. Next, while agitating with room temperature making use of high speed stirrer (dispenser) gradually, it added aqueous phase which melts (3) (5) to (9) (14) (15) to the oil phase, acquired W/O emulsified foundation of objective.

<Effect> W/O emulsified foundation which it acquires, when appraisal which is similar to the Working Example 1 to 4 was done, to be superior in use property and (use property appraisal: tackiness and extension .dbl circ. ), when the coating fabric it does in skin, to give moisture, the extension to be light, we to have possessed feel which moist is done, furthermore there not to be a tackiness, stability satisfactory (stability appraisal: .circ. ) ones.

[0052]

[Effects of the Invention] According to this invention, vis-a-vis skin and hair, softening is given, the extension is light, moist does, is not a tackiness, furthermore, it was superior in stability, water-in-oil type emulsified cosmetic of Takauchi aqueous phase is offered is possible densely.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**